

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-197633

(43)Date of publication of application : 01.09.1986

(51)Int.Cl.

C08G 73/00
// H01L 21/02

(21)Application number : 60-038049

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1985

(72)Inventor : TAMURA SHOHEI
SASAKI SADAMITSU
ABE MASAO
ICHINOSE TAKASHI

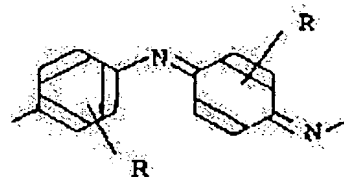
(54) SULFONATED ELECTROCONDUCTIVE ORGANIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled polymer which is stable and highly electroconductive and need not be subjected to additional doping operation, obtained by sulfonating a specified precursor electroconductive organic polymer.

CONSTITUTION: A precursor electroconductive organic polymer is obtained by oxidatively polymerizing aniline, an alkyaniline or a water-soluble salt thereof in a reaction medium consisting of at least one member selected from among water, a water-miscible organic solvent (e.g., acetone) and a water-immiscible organic solvent (e.g., CCl₄), all of which are resistant to oxidation with the below-mentioned oxidizing agent, containing a proton acid (e.g., sulfuric acid) and an oxidizing agent (e.g., K₂Cr₂O₇) at a molar ratio of 1.2W50. This polymer is dispersed in a solvent such as 1,2-dichloroethane. To this solution, a sulfonating agent solution formed by dissolving sulfuric anhydride in triethyl phosphate is added under ice cooling and reacted to obtain the titled polymer consisting mainly of repeating units of

quinonediimine structure of the formula (wherein R is H or an alkyl) and having a logarithmic viscosity ≥ 0.10 (as measured in 97% H₂SO₄ at 0.5g/dl and 30° C).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-197633

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月1日

C 08 G 73/00
// H 01 L 21/02

2102-4J
7168-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 スルホン化導電性有機重合体

⑯ 特 願 昭60-38049

⑰ 出 願 昭60(1985)2月26日

⑱ 発 明 者	田 村 正 平	横浜市港南区丸山台2-38-25
⑲ 発 明 者	佐々木 貞 光	茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
⑳ 発 明 者	阿 部 正 男	茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
㉑ 発 明 者	一 瀬 尚	茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
㉒ 出 願 人	日東電気工業株式会社	茨木市下穂積1丁目1番2号
㉓ 代 理 人	弁理士 牧野 逸郎	

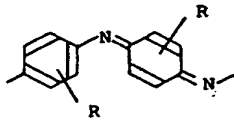
明 細 書

1. 発明の名称

スルホン化導電性有機重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、Rは水素又はアルキル基を示す。)

で表わされるキノンジイミン構造を主たる繰返し単位として有する実質的に線状の重合体であつて、且つ、この重合体の0.5g/dl濃硫酸溶液が30℃において0.10以上の対数粘度を有する重合体において、芳香環の一部がスルホン酸基を有することを特徴とするスルホン化導電性有機重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な導電性有機重合体に関し、詳しくは、アニリン又はその誘導体の酸化重合により

得られる重合体をスルホン化してなる新規な導電性有機重合体に関する。

(従来の技術)

殆どの有機物質は電気的に絶縁性であるが、しかし、有機半導体として知られる導電性を有する有機重合体の一群が近年、注目を集めている。一般にそれ自体が導電性である有機物質は3種類に分類される。第1はグラファイトである。グラファイトは厳密には有機物質とはみなされていないが、有機共役系の極限構造を有するとみることができる。このグラファイトはそれ自体で既にかなり高い導電性を有するが、これに種々の化合物をインターカレートすることにより、一層高い導電性を有せしめることができ、遂には超電導体となる。しかし、グラファイトは二次元性が強く、成形加工が困難であるので、その応用面において障害となつている。

第2は電荷移動錯体であつて、例えば、テトラチアフルバレンとテトラシアノキノジメタンをそれぞれ電子供与体及び電子受容体として得られる

結晶性物質は、室温で $400 \sim 500 \text{ S/cm}$ という非常に大きい電導性を有するが、このような電荷移動錯体は重合体でないために、実用的な応用を図るにはグラファイトと同様に成形加工性に難点がある。

第3はポリアセチレンによつて代表されるように、ドーピングによつて高導電性を有するに至る π 電子共役系有機重合体である。ドーピング前のポリアセチレンの電導度は、トランス型が 10^{-5} S/cm 、シス型が 10^{-4} S/cm であり、半導体乃至絶縁体に近い性質を有している。しかし、このようなポリアセチレンに五フツ化ヒ素、ヨウ素、三酸化イオウ、塩化第二鉄等のような電子受容性化合物或いはアルカリ金属のような電子供与性化合物をドーピングすることにより、それぞれ p 型半導体及び n 型半導体を形成させることができ、更には 10^3 S/cm もの導体レベルの高い導電性を与えることもできる。上記ポリアセチレンは理論的には興味深い導電性有機重合体であるが、反面、ポリアセチレンは極めて酸化を受けやすく、

空气中で容易に酸化劣化して性質が大幅に変化する。ドーピングされた状態では一層酸化に対して敏感であり、空气中の僅かな湿気によつても電導度が急激に減少する。この傾向は n 型半導体に特に著しい。

また、ポリ(p-フェニレン)やポリ(p-フェニレンサルファイド)もドーピング前はその電導度がそれぞれ 10^{-10} S/cm 及び 10^{-11} S/cm であるが、例えば前記した五フツ化ヒ素をドーピングすることにより、それぞれ電導度は 500 S/cm 及び 1 S/cm である導電性有機重合体とすることができる。これらのドーピングされた有機重合体の電気的性質も程度の差こそあれ、やはり不安定である。

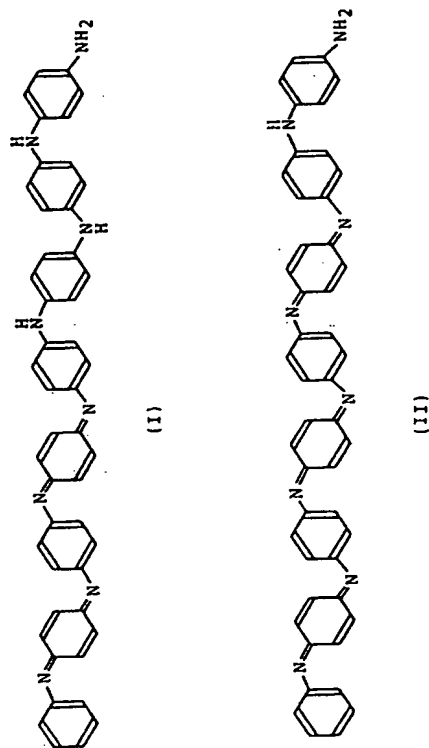
このようにドーピングされた導電性有機重合体の電気的性質が一般に環境に対して非常に不安定であることは、この種の導電性有機重合体に共通する現象であつて、これらの実用的な応用の障害となつている。

以上のように、従来より種々の有機導電性物質

が知られているが、その実用的な応用を展開する観点からは成形加工性にすぐれる重合体形態が好ましい。

一方、酸化染料としてのアニリンの酸化重合体に関する研究も、アニリンブラックに関連して古くより行なわれている。特に、アニリンブラック生成の中間体として、式(I)で表わされるアニリンの8量体がエメラルデイン(emeraldine)として確認されており(A. G. Green et al., J. Chem. Soc., 97, 2388(1910); 101, 1117(1912))、これは80%酢酸、冷ピリジン及びN,N-ジメチルホルムアミドに可溶性である。また、このエメラルデインはアンモニア性媒体中で酸化されて、式(II)で表わされるニグラニリン(nigraniline)を生成し、これもエメラルデインと類似した溶解特性を有することが知られている。

更に、近年になつて、R. Buvetらによつてこのエメラルデインの硫酸塩が高い導電性を有することが見い出されている(J. Polymer Sci., C, 16, 2931; 2943(1967); 22, 1187(1969))。



また、既にアニリンの電解酸化重合によつてエメラルディン類似の有機物質を得ることができることも知られている(D. M. Mohilner et al., J. Amer. Chem. Soc., 84, 3618(1962))。即ち、これによれば、アニリンの硫酸水溶液を白金電極を用い、水の電気分解を避けるために、標準カロメル電極に対して+0.8Vの酸化電位にて電解酸化重合し、80%酢酸、ピリジン及びN,N-ジメチルホルムアミドに可溶性である物質が得られる。

そのほか、Diazら(J. Electroanal. Chem., 111, 111(1980))や、小山ら(高分子学会予稿集, 30, (7), 1524(1981); J. Electroanal. Chem., 161, 399(1984))もアニリンの電解酸化重合を試みているが、いずれも高分子被覆化学修飾電極を目的としたものであつて、電解は1V以下の電位で行なっている。

(発明の目的)

本発明者らは、安定で高導電性を有する有機材料、特に、導電性有機重合体を得るために、アニリンの酸化重合に関する研究を鋭意重ねた結果、

(但し、Rは水素又はアルキル基を示す。)

で表わされるキノンジイミン構造を主たる繰返し単位として有する実質的に線状の重合体であつて、且つ、この重合体の0.5g/dl濃硫酸溶液が30℃において0.10以上の対数粘度を有する重合体において、芳香環の一部がスルホン酸基を有することを特徴とする。

本発明によるスルホン化導電性有機重合体は、前記(Ⅲ)式で表わされる繰返し単位を有し、前記所定の対数粘度を有する前駆体導電性有機重合体(以下、単に前駆体という。)を常法に従つてスルホン化することにより得ることができ、上記前駆体は、アニリン若しくはその誘導体を所定の条件下に化学酸化剤によつて酸化重合し、又はアニリン若しくはその誘導体を所定の条件下で電解酸化重合することによつて得ることができる。

先ず、上記前駆体について説明する。

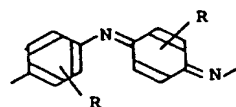
この前駆体は、例えば、アニリン若しくはアルキルアニリン、又はその水溶性塩をプロトン酸と酸化剤とを含有する反応媒体中で酸化重合させる

アニリンの酸化重合の反応条件を選択することにより、上記エメラルディンよりも遙かに高分子量を有し、且つ、既にその酸化重合段階でドーピングされているために、新たなドーピング操作を要せずして安定で且つ高導電性を有する重合体を得ることができるを見出した(特願昭58-212280号及び特願昭58-212281号)。その後、本発明者らは更に鋭意研究した結果、この重合体がキノンジイミン構造を主たる繰返し単位として有する実質的に線状の高分子量重合体であると共に、この重合体の芳香環の一部をスルホン化することにより、更に高い導電性を付与し得るを見出して、本発明に至つたものである。

従つて、本発明は新規な導電性有機重合体を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明によるスルホン化導電性有機重合体は、一般式



(Ⅲ)

ことによつて得ることができる。アルキルアニリンとしてはo-メチルアニリン、m-メチルアニリン、o-エチルアニリン、m-エチルアニリン等が好ましく用いられる。アニリン及びこれらのアルキルアニリンのなかでは、特に、高導電性有機重合体を与えるアニリンが好ましく用いられる。

アニリン又はアルキルアニリンの水溶性塩としては、通常、塩酸、硫酸等の鉱酸塩が好適であるが、これらに限定されるものではない。また、酸化剤も特に制限されるものではないが、酸化クロム(Ⅳ)や、重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウム等の重クロム酸塩が好適であり、特に、重クロム酸カリウムが最適である。また、プロトン酸としては、硫酸、塩酸、臭化水素酸、テトラフロオロホウ酸(HBPF₆)、ヘキサフルオロリン酸(HPF₆)等が用いられるが、特に硫酸が好適である。アニリン又はアルキルアニリンの水溶性塩を形成するために鉱酸を用いるとき、この鉱酸は上記プロトン酸と同じでも、異なつてもよい。

反応媒体としては水、水混和性有機溶剤及び水

非混和性有機溶剤の1種又は2種以上の混合物を用いることができるが、アニリン又はアルキルアニリンの水溶性塩が用いられるときは、反応媒体には通常、これら水溶性塩を溶解する水、水混和性有機溶剤又はこれらの混合物が用いられ、また、アニリンやアルキルアニリン自体が用いられるときは、反応媒体としては、これらを溶解する水混和性有機溶剤又は水非混和性有機溶剤が用いられる。尚、上記有機溶剤はいずれも用いる酸化剤によつて酸化されないことが必要である。例えば、水混和性有機溶剤としては、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸等のケトン類、エーテル類又は有機酸類が用いられ、また、水非混和性有機溶剤としては四塩化炭素、炭化水素等が用いられる。

前駆体の好ましい製造方法は、アニリン若しくはアルキルアニリン又はこれらの水溶性塩をプロトン酸含有反応媒体中で酸化剤で酸化重合させる方法において、上記酸化剤を含む反応媒体におけるプロトン酸/重クロム酸カリウムモル比を1.2以上とする。上限は特に制限されないが、通常、

たなドーピング処理を要せずして高導電性を有し、しかも、長期間にわたつて空气中に放置しても、その導電性は何ら変化せず、従来より知られているドーピングした導電性有機重合体に比較して、特異的に高い安定性を有している。即ち、前駆体は、電導度が 10^{-2} S/cm 以上、通常、 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ である。また、前駆体は、乾燥した粉末状態において、通常、緑色乃至黒緑色を呈し、一般に導電性が高いほど、鮮やかな緑色を呈している。しかし、この前駆体を加圧成形するとき、通常、光沢のある青色を示す。

前駆体は水及び殆どの有機溶剤に不溶性であるが、通常、濃硫酸に僅かに溶解し、又は溶解する部分を含む。濃硫酸への溶解度は、重合体を生成させるための反応条件によつても異なるが、通常、0.2～10重量%の範囲であり、殆どの場合、0.25～5重量%の範囲である。但し、この溶解度は、特に高分子量の重合体の場合には、重合体が上記範囲の溶解度を有する部分を含むとして理解されるべきである。前記したように、エメラルデ

インが80%酢酸、冷ピリジン及びN,N-ジメチルホルムアミドに可溶性であるのと著しい対照をなす。

50程度である。特に、好ましくは、アニリンの有機溶液又はアニリン水溶性塩の水溶液中に攪拌下にプロトン酸酸性の酸化剤水溶液を滴下し、又は一括添加して反応を行なわせるものである。

反応温度は溶剤の沸点以下であれば特に制限されないが、反応温度が高温になるほど、得られる酸化重合体の導電性が小さくなる傾向があるので、高い導電性を有する前駆体を得る観点からは常温以下が好ましい。

上記のような方法によれば、通常、数分程度の誘導期間を経た後、直ちに重合体が析出する。このように反応は直ちに終了するが、通常、その後数分乃至数時間、熟成のために攪拌する。次いで、反応混合物を大量の水中又は有機溶剤中に投入し、重合体を濾別し、濾液が中性になるまで水洗した後、アセトン等の有機溶剤にてこれが着色しなくなるまで洗滌し、真空乾燥して、前駆体を得る。

このようにして得られる前駆体は、実質的に前記繰返し単位からなり、その重合段階で既にプロトン酸によつてドーピングされているために、新

また、前駆体は、97%濃硫酸の0.5g/dl溶液が30℃において0.1～1.0の範囲の対数粘度を有し、殆どの場合、0.2～0.6である。この場合においても、特に高分子量の重合体の場合には、濃硫酸に可溶性の部分が上記範囲の対数粘度を有するとして理解されるべきである。これに対して、同じ条件下でのエメラルディン及びアニリンブラックの対数粘度はそれぞれ0.02及び0.005であり、前駆体が高分子量重合体であることが示される。更に、示差熱分析結果も前駆体が高分子量重合体であることを示している。

前駆体の代表例として、アニリンの酸化重合によつて得られた前駆体の赤外線吸収スペクトルを第1図に示し、比較のためにエメラルディン及びアニリンブラック(市販顔料としてのダイヤモンド・ブラック)の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ第2図及び第3図に示す。

前駆体の赤外線吸収スペクトルはエメラルデインのそれに類似するが、一方において、前駆体においては、エメラルデインに明瞭に認められる一置換ベンゼンのC-H面外変角振動に基づく吸収が殆どみられないのに対して、パラ置換ベンゼンに基づく吸収が相対的に大きい。しかし、前駆体のスペクトルはアニリンブラックとは大幅に異なる。従つて、前駆体はパラ置換ベンゼンを多数含むエメラルデイン類の構造を有する。

前駆体は、アニリン又はその誘導体の酸化重合の段階で系中に存在する電子受容体によつてドーピングされており、この結果として高導電性を有する。即ち、重合体から電子受容体への電荷移動が生じて、重合体と電子受容体との間に電荷移動錯体を形成している。前駆体を例えばディスク状に成形して、これに一對の電極を取付け、これら電極間に温度差を与えて半導体に特有の熱起電力を生ぜしめるとき、低温電極側がプラス、高温電極側がマイナスの起電力を与えるので、前駆体がp型半導体であることが示される。

れ、また、前駆体をアンモニア等で化学補償した重合体（以下、補償前駆体という。）の元素分析からも確認され、実質的に、前記繰返し単位からなる線状高分子重合体であり、 π 電子共役系がドーパントを含むことによつて高導電性を有するとみられる。

本発明によるスルホン化導電性有機重合体は、上記のような前駆体を常法に従つてスルホン化することにより得ることができる。一般に、芳香族重合体のスルホン化については、既に種々の方法が知られており、本発明においては、かかる従来の方法を特に制限されることなく採用することができる。例えば、濃硫酸、クロル硫酸、無水硫酸による方法等によつても、本発明によるスルホン化導電性有機重合体を得ることができるが、特に、無水硫酸/リン酸トリエチル錯体を用いる方法が比較的穏和な条件下で前駆体をスルホン化し得るので、好ましく用いることができる。この方法は、例えば、ポリスルホンのスルホン化においてよく知られている（J. Appl. Polymer Chem., 20,

更に、前駆体は、アンモニア等にて化学補償することによつて導電性が大幅に減少し、また、外観的にも黒緑色から紫色に変化し、これを再度硫酸等の電子受容体にてドーピングすることにより、色も黒緑色に戻ると共に、当初の高導電性を回復する。この変化は可逆的であり、化学補償及びドーピングを繰返し行なつても同じ結果が得られる。第4図にこの化学補償及び再ドーピングによる重合体の赤外線吸収スペクトルの変化を示す。Aは当初の重合体、Bは化学補償した重合体、及びCは再ドーピングした重合体を示す。CのスペクトルがAとほぼ完全に一致することが明らかであり、従つて、上記化学補償及び再ドーピングは重合体の骨格構造の変化ではなく、重合体と化学補償試薬或いは電子受容体との間の電子の授受である。このようにして、前駆体が酸化重合の段階で電子受容体にてドーピングされ、かくして、前駆体はドーパントを含んでいることが理解される。

前駆体の化学構造は、上記した赤外線吸収スペクトルのほか、前駆体の元素分析によつて確認さ

1885 (1976))。

より詳細には、例えば、前駆体を1,2-ジクロロエタンのような適宜の溶剤に分散させ、無水硫酸とリン酸トリエチルを溶解させたスルホン化剤溶液を氷冷下に上記分散液に添加し、反応終了後、スルホン化された重合体を濾別し、洗浄すれば、スルホン化導電性有機重合体を得る。

本発明によるこのようなスルホン化導電性有機重合体の化学構造は、元素分析及び赤外線吸収スペクトルによつて確認される。

（発明の効果）

本発明によるスルホン化導電性有機重合体は、本来、高導電性であるアニリン又はその誘導体から得られる実質的にキノンジイミン構造からなる前駆体をスルホン化してなり、その導電性が一層高められている。また、このような導電性高分子重合体は、導電性を有するうえに、荷電を有する高分子物質として、例えば、電気的手法と組み合わせた分離膜のような機能性高分子重合体として利用することができる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例

(1) 前駆体の製造

300ml容量のフラスコ中に水45gを入れ、濃塩酸4mlを加え、更にアニリン5g(0.0537モル)を溶解させ、アニリン塩酸塩水溶液を調製し、氷水でフラスコを冷却した。

別に、水28.8gに濃硫酸4.61g(0.047モル)を加え、更に重クロム酸カリウム1.84g(0.00625モル)を溶解させた酸化剤水溶液(プロトン酸/重クロム酸カリウムモル比7.5)を調製し、これを氷水で冷却した上記アニリンの塩酸塩水溶液中に攪拌下、滴下ろうとから30分間を要して滴下した。滴下開始後、最初の2~3分間は溶液が黄色に着色したのみであつたが、その後、速やかに緑色固体が析出し、反応液は黒緑色を呈した。

す。昇温速度は10℃/分である。

次に、上で得た前駆体粉末約120mgを玻璃製乳鉢で粉碎した後、赤外分光光度計用錠剤成形器にて圧力6000kg/cm²で直径13mmのディスクに加圧成形した。幅約1mmの銅箔4本を銀ペースト又はグラフアイトペーストでディスクの四隅に接着し、空气中でファン・デル・ボウ法に従つて測定した結果、電導度は0.40S/cmであつた。この重合体成形物は、10⁻²Torrの真空中で測定しても、ほぼ同じ電導度を示した。このディスクを4か月間空气中に放置したが、電導度は実質的に変化しなかつた。

(3) 前駆体の赤外線吸収スペクトル

上で得た前駆体の赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。比較のために、エメラルディン及び市販ダイヤモンド・ブラックスの赤外線吸収スペクトルをそれぞれ第2図及び第3図に示す。尚、エメラルディンはA. G. Greenらの方法によつて調製した(A. G. Green et al., J. Chem. Soc., 97, 2388 (1910))。

滴下終了後、更に30分間攪拌し、この後、反応混合物をアセトン400ml中に投じ、2時間攪拌し、次いで、重合体を濾別した。得られた重合体を蒸留水中で攪拌洗滌し、濾別し、このようにして濾液が中性になるまで洗滌を繰り返した。次いで、濾別した重合体をアセトンにより濾液が着色しなくなるまで洗滌を繰り返した。濾別した重合体を五酸化リン上、室温で10時間真空乾燥し、前駆体を緑色粉末として得た。

(2) 前駆体の物性

上で得た前駆体を室温において濃度97%の濃硫酸に加え、攪拌して、その溶解度を調べたところ、溶解量は1.2重量%であつた。また、濃度0.5g/dlとしたこの重合体の97%濃硫酸溶液の温度30℃における対数粘度は0.46であつた。比較のために、エメラルディン及びダイヤモンド・ブラックスの同じ条件下での粘度はそれぞれ0.02及び0.005であつた。

更に、上記前駆体及びエメラルディンについての空气中における熱重量分析の結果を第5図に示

前駆体の赤外線吸収スペクトルは、エメラルディンのそれと類似するが、同時に大きい差違もある。即ち、エメラルディンには一置換ベンゼンに基づくC-H面外変角振動による690cm⁻¹及び740cm⁻¹の明瞭な吸収が認められるが、前駆体においては、これらの吸収は殆ど認められず、代わりにパラ置換ベンゼンを示す800cm⁻¹の吸収が強く認められる。これはエメラルディンが低分子量体であるために、分子末端の一置換ベンゼンに基づく吸収が相対的に強く現われるのに対して、前駆体は高分子量体であるために、高分子鎖をなすパラ置換ベンゼンに基づく吸収が相対的に強く現われるからである。これに対して、アニリンブラックの赤外線吸収スペクトルは本発明による重合体及びエメラルディンのいずれとも顕著に相違し、特に、3200~3400cm⁻¹付近の広幅の吸収、1680cm⁻¹にあるキノン性カルボニル基と認められる吸収、1200~1300cm⁻¹のC-N伸縮振動領域、600cm⁻¹以下の領域等において異なることが明らかである。

前駆体における赤外線吸収スペクトルの帰属は次のとおりである。

1610 cm^{-1} (シヨルダ、C=N伸縮振動)
1570、1480 cm^{-1} (ベンゼン環C-C伸縮振動)

1300、1240 cm^{-1} (C-N伸縮振動)

1120 cm^{-1} (ドーバントに基づく吸収。ドーバントの種類によらず、ほぼ同じ位置に吸収を有する。)

800 cm^{-1} (パラ置換ベンゼンC-H面外片角振動)

740、690 cm^{-1} (一置換ベンゼンC-H面外変角振動)

また、上記前駆体をアンモニア補償したときの赤外線吸収スペクトルを第4図(B)に示し、これを5N硫酸で再びドーピングした後の赤外線吸収スペクトルを第4図(C)に示す。この再ドーピング後のスペクトルは第4図(A)に示す当初のそれとほぼ完全に同じであり、更に、電導度もアンモニア補償前と同じである。また、電導度の

変化は、補償前(A)は0.40 S/cm、補償後(B)は 1.6×10^{-2} S/cm、再ドーピング後(C)は0.31 S/cmであつた。従つて、本発明による重合体は、その酸化重合の段階で用いたプロトン酸によつて既にドーピングされていることが示される。

(4) 前駆体の化学構造

上で得た前駆体の元素分析値を示す。尚、重合体を水洗及びアセトン洗滌によつて精製しても、元素分析後に無水酸化クロム(Cr_2O_3)の緑色粉末が残渣として残ることが認められるので、実測元素分析値と共に、その合計を100としたときのそれぞれの換算値を併せて示す。換算値が理論値と一致することが認められる。

また、アンモニアにて化学補償した重合体についても結果を示す。

(a) 硫酸をドーバントとして含む重合体



	理論値	測定値	換算値
C	60.79	58.11	60.99

H	3.89	4.05	4.25
N	11.81	10.80	11.34
S	7.84	7.45	7.82
O	15.66	(14.87)	(15.61)

尚、理論式における硫酸量は、イオウの実測値から算出し、この硫酸量に基づいて理論値における酸素量を算出した。また、測定値における酸素量は、イオウの測定値から硫酸量を算出し、この硫酸量から算出した。

(b) 補償重合体



	理論値	測定値	換算値
C	79.98	73.24	79.77
H	4.48	4.34	4.73
N	15.54	14.23	15.50

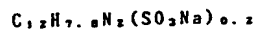
(5) 前駆体のドーピング

(1)で得た前駆体0.99 gを乳鉢で細かく粉砕した後、これを1,2-ジクロロエタン中に分散させた。別に、1,2-ジクロロエタン16 g中にリン酸トリエチル2.00 g (0.011モル)を溶解させ、更

に、固体無水硫酸1.76 gを溶解させて、スルホン化剤溶液を調製した。前記前駆体の分散液に氷水で冷却しつつ、これに上記スルホン化剤溶液を20分間を要して滴下した。

滴下終了後、冷却下に1時間攪拌を続け、次いで、重合体を濾別し、1,2-ジクロロエタンで十分に洗浄した後、室温にて8時間乾燥し、スルホン化導電性有機重合体1.36 gを得た。この重合体を更に水酸化ナトリウム水溶液でよく洗浄した後、室温にて8時間乾燥した。

このようにして得たスルホン化導電性有機重合体の赤外線吸収スペクトルを第6図に示す。重合体がスルホン酸基を有することは、1060 cm^{-1} 及び1140 cm^{-1} の吸収によつて確認される。また、元素分析の結果を以下に示す。従つて、前記繰返し単位5個当りに約1個のスルホン酸基が結合されている。



	理論値	測定値	換算値
C	71.85	69.55	71.38

H	3.92	4.29	4.40
N	13.96	13.06	13.40
S	3.20	3.28	3.37
O	4.78	(4.91)	(5.04)
Na	2.29	(2.35)	(2.41)

尚、理論式におけるスルホン酸ナトリウム基の量は、イオウの元素分析値から算出し、これに基づいて酸素及びナトリウム量を算出した。また、測定値における酸素及びナトリウムは、イオウの測定値から SO_3Na として算出した。

また、このスルホン化導電性有機重合体の電導度は $5.5 S/cm$ であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は前駆体導電性有機重合体の赤外線吸収スペクトル、第2図及び第3図はそれぞれエメラルディン及びアニリン・ブラックの赤外線吸収スペクトルを示す。第4図は前駆体導電性有機重合体をアンモニア補償したときの赤外線吸収スペクトルの変化を示す。第5図は前駆体及びエメラルディンの加熱による重量残存率を示すグラフである。

る。

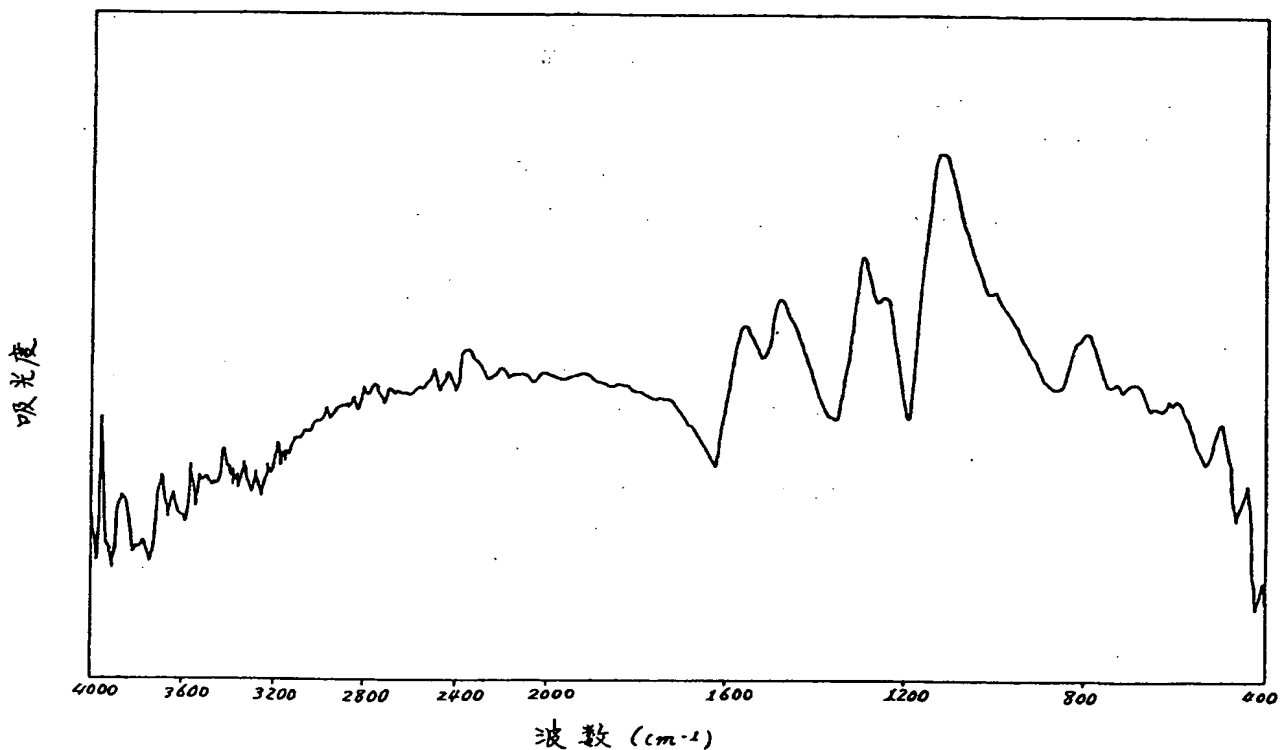
第6図は本発明によるスルホン化導電性有機重合体の赤外線吸収スペクトルである。

特許出願人 日東電気工業株式会社

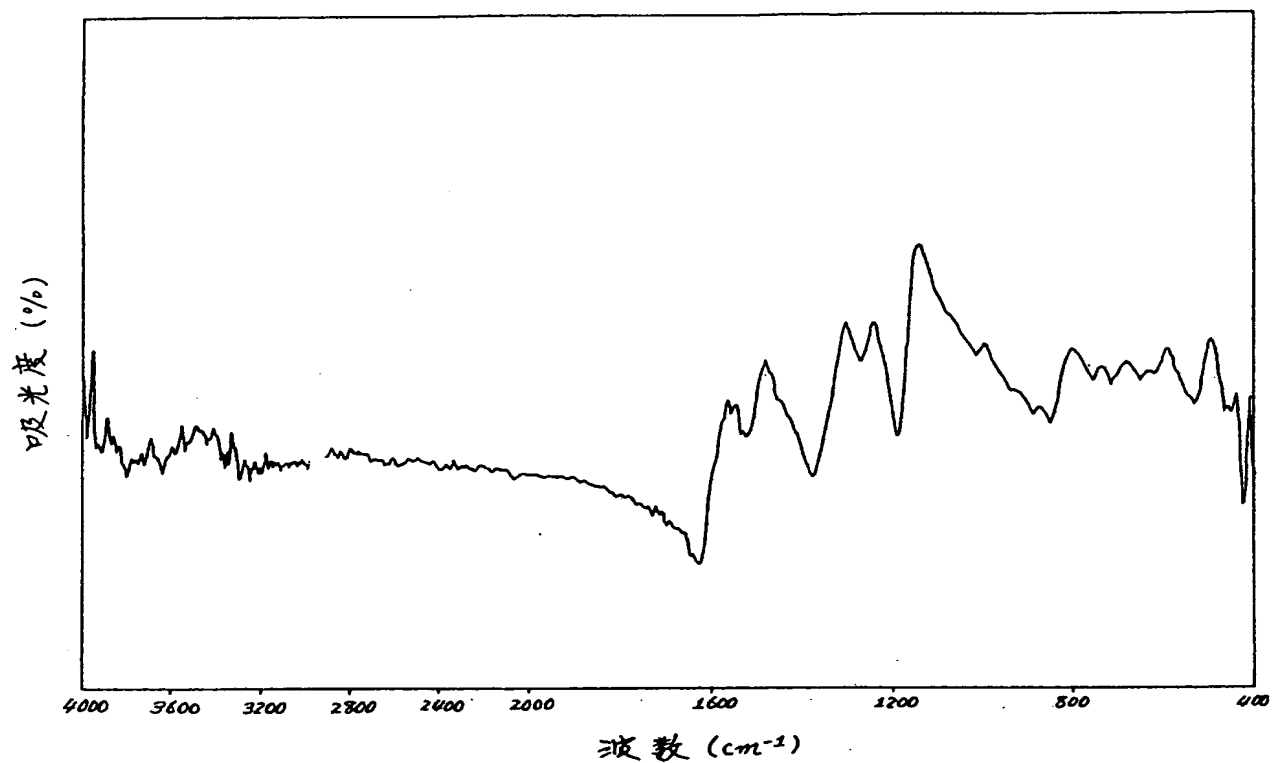
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎



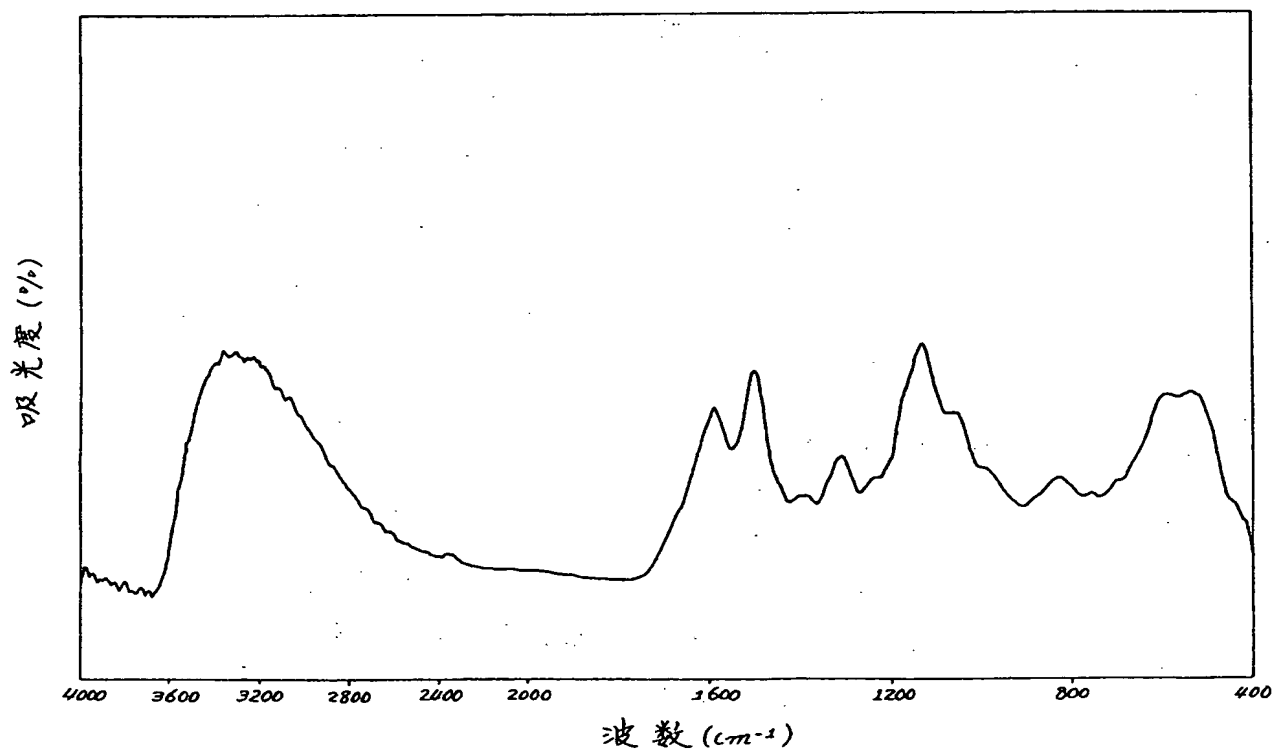
第1図



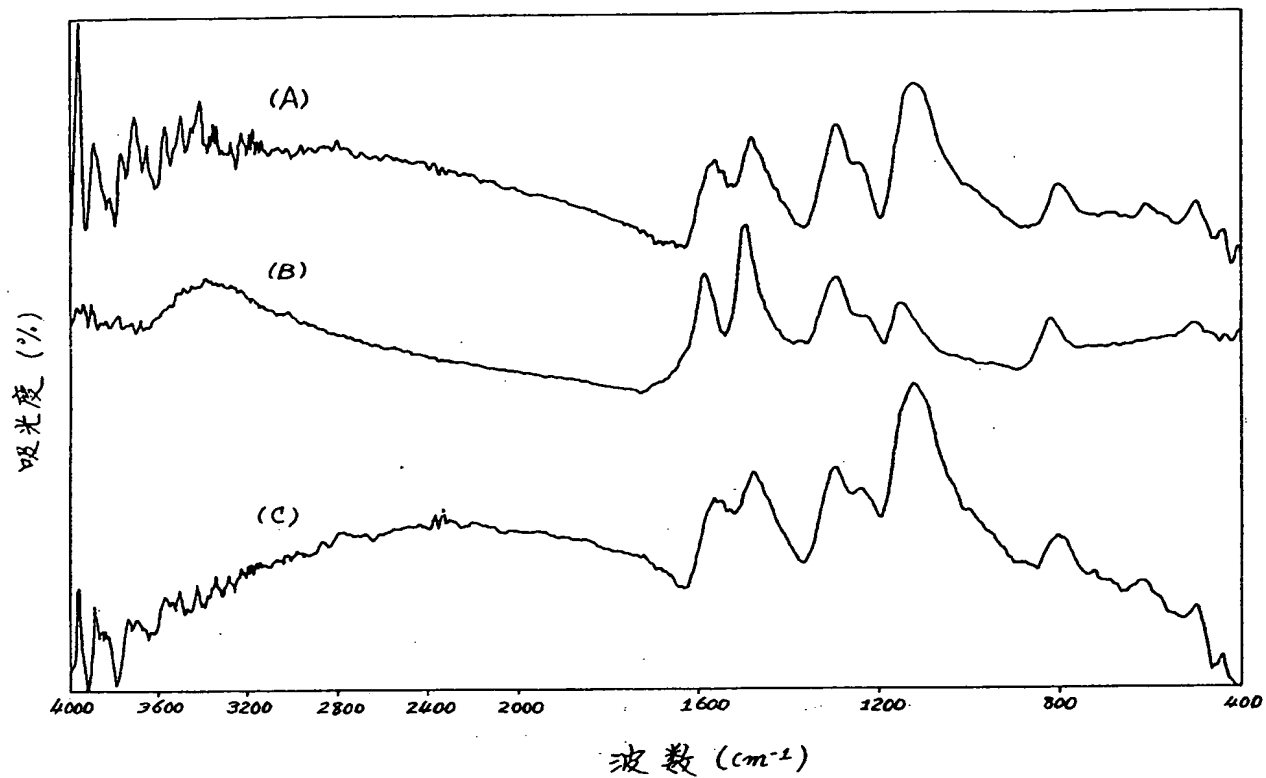
第2図



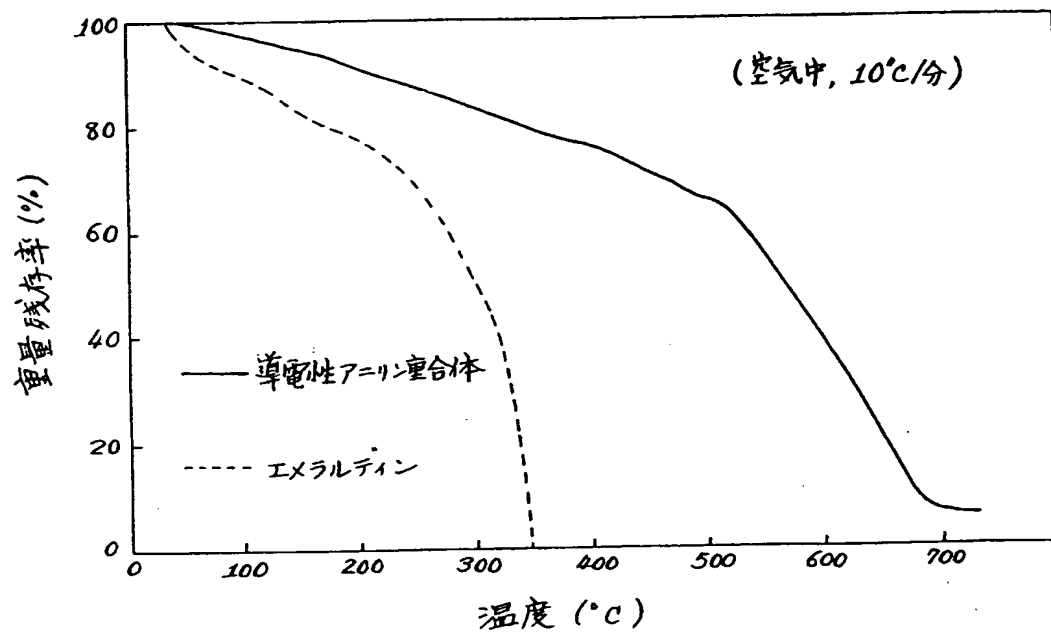
第3図



第4図



第5図



第6図

